

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-309622

(P2000-309622A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

C O 8 G 18/48

C O 8 G 18/48

Z 4 J 0 3 4

18/65

18/65

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平11-120775

(71) 出願人 000242426

北辰工業株式会社

(22) 出願日

平成11年4月27日 (1999.4.27)

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

(72) 発明者 白坂 仁

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

北辰工業株式会社内

(74) 代理人 100101236

弁理士 栗原 浩之

Fターム(参考) 4J034 BA03 BA05 BA08 CA01 CA03

CA14 DA01 DB04 DC50 DE04

DC06 DC08 HA01 HA07 HA11

JA01 QB15

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン組成物

(57) 【要約】

【課題】 ガラス転移点を低く且つ結晶化しないポリウレタン組成物を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が4000以下で且つ分子量分布 (Mw/Mn) が1.2以下であるポリテトラメチレン・エーテルグリコール (PTMG) と、ジイソシアネートとを反応させてなり、当該PTMGを相互に連結する連鎖部の分子量分布 (Mw/Mn) が実質的に1.0とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が4000以下で且つ分子量分布 (M_w/M_n) が1.2以下であるポリテトラメチレン・エーテルグリコール (PTMG) と、ジイソシアネートとを反応させてなり、当該PTMGを相互に連結する連鎖部の分子量分布 (M_w/M_n) が実質的に1.0であることを特徴とするポリウレタン組成物。

【請求項2】 数平均分子量が4000以下で且つ分子量分布 (M_w/M_n) が1.2以下であるポリテトラメチレン・エーテルグリコール (PTMG) と、ジイソシアネートとを反応させて反応させてなるプレポリマーと、短鎖ポリオール及び短鎖ポリアミンから選択された少なくとも一種の鎖長延長剤とを反応させてなり、当該PTMGを相互に連結する連鎖部の分子量分布 (M_w/M_n) が実質的に1.0であることを特徴とするポリウレタン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG) とジイソシアネートとを反応させてなるポリウレタン組成物に関し、ガラス転移点を下げても結晶化しないように工夫したものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG) とジイソシアネートとを反応させてなるポリウレタン組成物が知られている。かかるポリウレタン組成物としては、PTMGとジイソシアネートとを反応させた後、架橋してなるポリウレタンエラストマーとする混練り型ポリウレタンと、PTMG及びジイソシアネートからプレポリマーを形成した後、このプレポリマーと短鎖ジオール又は短鎖ジアミンとを反応させてハードセグメントで架橋点を構成する相分離型ポリウレタンなどがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 かかるポリウレタン組成物は、何れにしても、ガラス転移点を低くする処方すると、結晶化し易いという問題がある。

【0004】 本発明はこのような事情に鑑み、ガラス転移点を低く且つ結晶化しないポリウレタン組成物を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明は、数平均分子量が4000以下で且つ分子量分布 (M_w/M_n) が1.2以下であるポリテトラメチレン・エーテルグリコール (PTMG) と、ジイソシアネートとを反応させてなり、当該PTMGを相互に連結する連鎖部の分子量分布 (M_w/M_n) が実質的に1.0であることを特徴とするポリウレタン組成物にある。

【0006】 本発明の第2の態様は、数平均分子量が4

000以下で且つ分子量分布 (M_w/M_n) が1.2以下であるポリテトラメチレン・エーテルグリコール (PTMG) と、ジイソシアネートとを反応させて反応させてなるプレポリマーと、短鎖ポリオール及び短鎖ポリアミンから選択された少なくとも一種の鎖長延長剤とを反応させてなり、当該PTMGを相互に連結する連鎖部の分子量分布 (M_w/M_n) が実質的に1.0であることを特徴とするポリウレタン組成物にある。

【0007】 本発明のポリウレタン組成物は、特に、分子量分布 (M_w/M_n) が1.2以下のPTMGを用い且つ連鎖部の分子量分布 (M_w/M_n) も実質的に1.0となるようにすることにより、ガラス転移点が低く且つ結晶化しないポリウレタン組成物が実現できる。

【0008】 混練り型ポリウレタン組成物を製造する場合には、数平均分子量が4000以下で且つ分子量分布 (M_w/M_n) が1.2以下であるPTMGと、ジイソシアネートとを反応させて、連鎖部の分子量分布 (M_w/M_n) が実質的に1.0、すなわち、例えば、連鎖部が一つのウレタン結合からなるようにすることにより、ガラス転移点が低く且つ結晶化しないポリウレタン組成物を得ることができる。

【0009】 相分離型ポリウレタンの製造方法の場合には、まず、数平均分子量が4000以下で且つ分子量分布 (M_w/M_n) が1.2以下であるポリテトラメチレン・エーテルグリコール (PTMG) と、ジイソシアネートとを反応させて反応させてなるプレポリマーを形成し、このプレポリマーと、短鎖ポリオール及び短鎖ポリアミンから選択された少なくとも一種の鎖長延長剤とを反応させて、当該PTMGを相互に連結する連鎖部の分子量分布 (M_w/M_n) が実質的に1.0となるようにすることにより、ガラス転移点が低く且つ結晶化しないポリウレタン組成物を得ることができる。

【0010】 好適な製造方法としては、分子量分布 (M_w/M_n) が1.2以下のPTMGとジイソシアネートとの反応の際に、ポリオール/イソシアネートの比Rが、 $1/5 > R > 1/20$ となる範囲で反応させたのち、過剰のイソシアネートを除去する方法が好適である。これにより、遊離のイソシアネートを含まないプレポリマーを得ることが出来る。このプレポリマー末端のイソシアネートに相当する鎖長延長剤を反応させることによりウレタンエラストマーを得ることが出来る。この際、実質的に分子量分布の存在しない単一化合物からなる鎖長延長剤を用いることにより、前記PTMGを相互に連結する連鎖部の分子量分布 (M_w/M_n) を実質的に1.0とすることができる。

【0011】 現在、市販されているPTMGはほとんどが分子量分布 (M_w/M_n) が1.4以上であり、1.2以下となっているものは皆無であると思われる。従って、このようなPTMGを得るためには、分子量分布がそれ以上に大きいPTMGから所定の分子量範囲を分別

10

20

30

40

50

したものを用いるのが好ましい。また、かかる分別の場合、所定の分子量以上のPTMGが混在しないように、所定の分子量範囲を分別する際に前後を分別した中間部分であるのが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0013】（PTMGの製造）分子量分布の狭いPTMGは尿素アダクトを経由する結晶分別法により得た。市販のPTMG（保土谷化学製、商品名PTG1000 SN、平均分子量1000、 $M_w/M_n=1.4$ ）20*

*00g、尿素4400g、メタノール38000gを50℃で溶解させ、24℃にて96時間静置し、生成した結晶を濾別した後、濾液に対し700gの尿素を添加した。以下、溶解、等温結晶化、濾別、尿素添加を繰り返すことにより、順次結晶を取り出した。この結晶を水クロロホルムにより抽出してPTMGを得た。分子量の大きいものより結晶として取り出すことが出来、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.2以下のものを容易に得ることが出来た。この結果を表1に示す。

【0014】

【表1】

	収量	分子量	M_w/M_n
第2フラクション	355g	3850	1.18
第3フラクション	325g	2030	1.10
第4フラクション	288g	1450	1.07

【0015】（実施例1）第3フラクションより得られた分子量約2000のPTMGを用いてエラストマーを合成した。PTMG100gをセパラブルフラスコにとり2,4-トリレンジイソシアネート（TDI）720g（10倍モル）を添加して60℃で5時間アルゴン気流中で反応させた。反応終了後薄膜蒸留装置により、過剰の未反応TDIを除去し、両末端イソシアネートプレポリマーを得た。

【0016】このプレポリマーをメタノールにてキャップしGPCにて分子量分布を測定したところ M_w/M_n は1.13であった。これより両末端のみにイソシアネートを有するプレポリマーが得られていることが確認された。

【0017】次に、得られたプレポリマーを80℃に調製し、130℃で溶解させた4,4'-ジアミノジフェニルメタン（MOCA、イハラケミカル（株）製）をイソシアネートに対して当量添加混合し、100℃に調製した金型に注入し、厚さ1mmのシートを得た。

【0018】（実施例2）第2フラクションより得られ※

※た分子量約3800のPTMGを用いた以外は実施例1と同様に行った。

20 【0019】（比較例1）比較例1は分子量2000、 $M_w/M_n=2.1$ の市販PTMG（テラタン2000、デュポン製）を用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0020】（比較例2）比較例2は分子量1400、 $M_w/M_n=1.4$ の市販PTMG（PTG1400SN、保土谷化学工業（株）製）を140g、TDIを34.8g（2倍モル）用い、80℃で3時間反応させたものをプレポリマーとし、遊離のイソシアネートを除去することなしに次の工程に用いた以外は実施例1と同様に行った。

30 【0021】（試験例）実施例1、2及び比較例1、2で得られたシートについて各種物性を測定した結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ポリオール分子量	2030	3850	2000	1400
ポリオール 分子量分布	1.10	1.18	2.1	1.4
プレポリマー NCO%	3.44	2.04	3.51	4.23
遊離 NCO%	0.08	0.07	0.07	0.52
硬度 JIS-A	84	75	85	88
破断強度 MPa	55	48	42	50
破断伸び %	520	480	440	500
ガラス転移点 °C	-50	-62	-45	-40
低温結晶化	なし	なし	あり	なし

【0023】以上の結果より、PTMGの分子量分布を1.2以下に制御したエラストマーは低温にて結晶化を起こすことなく、ガラス転移点を下げる事が可能となり、しかも強度を損なうことなく低温特性を改良出来る*

*ことが明らかとなった。この傾向は、遊離イソシアネートを除外する事により、より一層の効果を発揮する事が判明した。